

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/06, 11/00, 1/83</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/02176</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1993 (04.02.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01616</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1992 (16.07.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 24 701.9 25. Juli 1991 (25.07.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstraße 63, D-5657 Haan (DE). PA-WELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-4000 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00 13, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD OF PRODUCING HIGH-BULK-DENSITY WASHING AGENTS WITH IMPROVED DISSOLVING SPEED</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the production of high-bulk-density solid washing and cleaning agents with improved dissolving speed, produced by mixing solid and liquid washing-agent raw materials and, at the same time or subsequently, modifying the form of the particles in the mixture and, if required, drying it. Anionic surfactants, builders and alkalisiation agents are added as the solid components, and non-anionic surfactants as the liquid components. To improve the dissolution behaviour and to facilitate mixing, the liquid non-ionic surfactants are used intimately mixed with a structure breaker in the ratio by wt. of non-ionic surfactant: structure-breaker of 10:1 to 1:2. Preferred structure-breakers are poly(ethylene glycol) or poly(propylene glycol) with a relative molecular weight between 200 and 12,000, addition products produced by reacting about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol with substantially 8 to 20 carbon atoms, and mixtures thereof.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit werden durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, dadurch erhalten, daß man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt. Bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher sind Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 12 000, Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen aus diesen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND
VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel, die sich durch eine verbesserte Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen, auszeichnen.

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. Mittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, weisen oft aufgrund ihrer kompaktierten Form und aus der daraus resultierenden geringeren Oberfläche eine geringere Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen um 15 bis 60 °C, auf als Mittel mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die aber ein Schüttgewicht von beispielsweise nur 300 g/l besitzen.

Es ist auch bekannt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 7049 ist bekannt, daß die Viskosität von ethoxylierten Fettalkoholen, die beim Verdünnen mit Wasser Gele bilden, durch den Zusatz von ethoxylierten Alkandiolen verringert werden kann.

Die EP 208 534 beschreibt sprühgetrocknete Granulate mit verbessertem Löseverhalten. Dies wird dadurch erreicht, daß die wäßrige Aufschlammung, welche sprühgetrocknet wird, Polyacrylat und insbesondere eine Mischung aus Polyacrylat, Polyethylenglykol und Niotensid enthält.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei

- 2 -

ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Es wurde jedoch nicht erkannt, daß durch den gezielten Einsatz bestimmter Mengen an Hilfsflüssigkeiten das Auflösungsverhalten der verdichteten Granulate positiv beeinflußt werden kann.

Während die verringerte Lösegeschwindigkeit bei der maschinellen Anwendung der Mittel weniger störend ist, werden diese Mittel bei ihrer manuellen Anwendung, beispielsweise bei der Anwendung im Handwaschbecken, vom Verbraucher im allgemeinen nicht akzeptiert.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein festes Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht herzustellen, das übliche Inhaltsstoffe, einschließlich ethoxylierter Alkohole als nichtionische Tenside, enthält und das bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C eine verbesserte Lösegeschwindigkeit aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Lösegeschwindigkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht und üblicher Zusammensetzung dadurch verbessert werden kann, daß die als nichtionischen Tenside eingesetzten flüssigen ethoxylierten Alkohole bei der Herstellung der Mittel in einer bestimmten Form in das Verfahren eingebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, und bei dem man zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.

Die flüssigen nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie zum Beispiel aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Als Strukturbrecher eignet sich eine Reihe sowohl fester als auch flüssiger Substanzen, die hydrophil, wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Geeignet sind beispielsweise niedere Polyalkylenglykole, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12 000 aufweisen. Insbesondere sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4 000 bevorzugt, wobei die flüssigen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 2 000 und insbesondere zwischen 200 und 600 besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ebenso sind die Sulfate und insbesondere die Disulfate von niederen Polyalkylenglykolethern und zwar insbesondere des Polyethylenglykols und des 1,2-Polypropylenglykols geeignet. Besonders bevorzugt sind dabei die Sulfate und/oder Disulfate, die sich von Polyethylenglykolen und

Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000 ableiten. Die Disulfate stammen dabei in der Regel von Polyglykolethern, wie sie - bewirkt durch geringe Wasserspuren - bei der Oxalkylierung von alkoholischen Komponenten entstehen können, ab.

Eine weitere Gruppe der geeigneten Strukturbrecher besteht aus den wasserlöslichen Salzen von Mono- und/oder Disulfosuccinaten der niederen Polyalkylenglykolether. Besondere Bedeutung besitzen dabei wiederum die entsprechenden Polyethylenglykolether- und Polypropylenglykolether-Verbindungen, wobei Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyglykolethern mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000, insbesondere zwischen 1 000 und 4 000, besonders bevorzugt sind.

Für die Verwendung der anionisch modifizierten Polyalkylenglykolether als Strukturbrecher kommen beliebige Salze, vorzugsweise jedoch die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze, sowie Ammoniumsalze und/oder Salze von organischen Aminen, beispielsweise von Triethanolamin, in Betracht. Die für die praktische Anwendung wichtigsten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze der Sulfate, Disulfate, Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykolether und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykolether bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten sowie den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Sulfodisuccinaten.

Weiterhin sind im Sinne dieser Erfindung geeignete und bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis etwa 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8

bis 20 Kohlenstoffatomen, die seit langem bekannte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln darstellen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für besonders bevorzugte Strukturbrecher aus der Gruppe der hochethoxylierten Alkohole sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO. Ebenso ist es bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die hochethoxylierte Alkohole enthalten, beispielsweise Mischungen aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Wasser oder aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2 000.

Weitere geeignete Strukturbrecher sind ethoxylierte, vicinale innenständige Alkandiole oder 1,2-Alkandiole mit einer Kohlenstoffkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Diol. Dabei ist es möglich, daß nur eine der beiden OH-Gruppen oder beide OH-Gruppen des Alkandiols ethoxyliert sind.

Weiterhin sind als Strukturbrecher modifizierte nichtionische Tenside mit einer endständigen Säuregruppe geeignet. Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, insbesondere um Fettalkohole, bei denen eine OH-Gruppe in eine Gruppe mit einer Carboxylgruppe umgewandelt wurde. Zu den nichtionischen Tensiden mit endständiger Säuregruppe gehören somit Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid. Beispiele für säureterminierte nichtionische Tenside sind die bekannten Polyethercarbonsäuren und Ester beziehungsweise Halbester von C₈-C₁₈-Alkoholen mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Citronensäure.

Eine weitere Gruppe geeigneter Strukturbrecher besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in der R einen Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe der Zusatzstoffe sind Ethylenglykolmonoether und Diethylenglykolmonobutylether.

Ebenso ist auch Wasser ein prinzipiell geeigneter Strukturbrecher. Der Einsatz von Wasser als Strukturbrecher ist jedoch weniger bevorzugt. So wird in den meisten Fällen angestrebt, den freien Wassergehalt in den Mitteln so gering wie möglich zu halten, um möglichst hohe Wirkstoffkonzentrationen in den Mitteln zu erreichen. Zu diesem Zweck werden häufig wasserfreie Inhaltsstoffe, beispielsweise wasserfreie Soda oder zumindest teilweise entwässerter Zeolith, eingesetzt, die im Stande sind, freies Wasser zu binden. Es ist daher offensichtlich, daß Wasser ein weniger geeigneter Strukturbrecher ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der eintretenden inneren Trocknung des Mittels an Wasser verarmen, so daß der positive Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit nach einer Lagerzeit bei der Anwendung nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen kommt.

Erfindungsgemäß werden die flüssigen Niotenside, insbesondere die ethoxylierten Fettalkohole in inniger Vermischung mit dem Strukturbrecher eingesetzt. Diese innige Vermischung wird dadurch erreicht, daß man entweder eine homogene Lösung oder eine Dispersion aus den erfindungsgemäß eingesetzten flüssigen Niotensiden und den hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern herstellt. Überraschenderweise bewirken die Zusatzstoffe bereits in sehr geringen Mengen, beispielsweise um 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die gewünschte Verbesserung der Lösegeschwindigkeit der fertigen Wasch- und Reinigungsmittel, so daß sie vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 8 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

Diese Lösungen oder Dispersionen aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher können in allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1 000 g/l, hergestellt werden und die als nichtionische Tenside flüssige ethoxylierte Alkohole nach der erfindungsgemäßen Definition enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granuliertverfahren, in denen entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und

Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit der erfindungsgemäßen Lösung beziehungsweise Dispersion beaufschlagt wird. Ebenso ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Lösung oder Dispersion, die auf einen Träger, insbesondere auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert wird.

Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, das ausführlich in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 beschrieben wird. Dabei wird ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

Erfindungsgemäß können die Lösungen oder Dispersionen aus flüssigen Niotensiden und hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern dabei entweder als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind ein Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead besteht, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Lösung oder der Dispersion in flüssiger Form, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Lösungen beziehungsweise Dispersionen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch Extrusion unter hohem Druck eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher in den Lösungen oder Dispersionen 10 : 2 bis 1 : 1 und insbesondere 10 : 3 bis 10 : 8 beträgt.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die

gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzupudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hoch-

konzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Diese Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C und insbesondere zwischen 20 und 45 °C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 20 bis 45 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉-C₁₅-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Aniontenside in Form einer wäßrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäß eingesetzten Strukturbrechern ergibt sich daraus zwangsläufig. Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, an Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 1 500.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid : nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1, beispielsweise 2 : 1 bis 6 : 1.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder in

2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger Slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird. Dabei ist es möglich, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise getrockneten masterbatch einzusetzen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil

der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate, Carbonate oder Silikate; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,0, eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in das Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelaissäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂-C₂₀-Alkylaminen und C₂-C₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen,

beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompakterter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

BeispieleBeispiel 1

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus 2 000 g C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz-Pulver (90 Gew.-% Aktivsubstanz), 2 250 g C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfat-Pulver (91 Gew.-% Aktivsubstanz), 200 g C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 3 700 g Wessalith P(R) (Zeolith NaA; Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 650 g wasserfreies Natriumcarbonat, 880 g Sokalan CP5(R)-Pulver (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure, 95 Gew.-% Aktivsubstanz; Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), 1 650 g eines Schauminhibitor-konzentrats, enthaltend 8 Gew.-% Silikonöl und 58 Gew.-% Natriumsulfat sowie 20 Gew.-% Wasserglas als anorganische Träger, sowie 2 100 g Natriumperborat-Monohydrat vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit einer Mischung aus 330 g C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO, 200 g Talgfettalkohol mit 5 EO und 250 g Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 780 g einer 35 Gew.-%igen wässrigen Natriumsilikatlösung (Na₂O : SiO₂ 1 : 3,0) und 165 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Lösung des 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-tetranatriumsalzes. Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45 °C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,2 mm extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde 1 Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 120 °C in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Anteil oberhalb 1,6 mm lag unter 3 %. Das erhaltene Granulat besaß ein Schüttgewicht von 820 g/l.

Die Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestimmt:

In ein 1 Liter-Glasgefäß wurden 500 g demineralisiertes Wasser (20 °C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Waschmittelgranulats zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte solange, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit bis zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des gesamten Granulats (100 %). Die Lösezeit bei 90%iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt.

Die Lösezeit des erfindungsgemäßen Granulats betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 2,20 Minuten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Vorgemisch derselben Zusammensetzung wie im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellt, wobei jedoch die ethoxylierten Alkohole und das Polyethylenglykol nicht in einer Mischung, sondern separat nacheinander zugegeben wurden.

Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V1 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V1 bei 20 °C und 90%iger Auflösung betrug 3,77 Minuten.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel ein Vorgemisch hergestellt, das die gleichen Bestandteile in denselben Mengen wie im erfindungsgemäßen Beispiel enthielt, mit der Ausnahme, daß auf den Zusatzstoff Polyethylenglykol verzichtet wurde. Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen

Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V2 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V2 betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 3,85 Minuten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige nichtionische Tenside ethoxylierte aliphatische Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 8 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine innige Vermischung aus ethoxyliertem Alkohol und Strukturbrecher in einem

Gewichtsverhältnis ethoxylierter Alkohol : Strukturbrecher von 10 : 2 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 3 bis 10 : 8 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in Mengen von 20 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Niotenside, jeweils bezogen auf das Mittel, einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Niotensid vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an Seife einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile ein optischer Aufheller und ein blauer Farbstoff eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-monohydrat in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Bestandteile (co-)polymere Polycarboxylate in fester oder flüssiger Form einsetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator und die Enzyme in kompaktierter Form als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters oder über eine Pelletpresse erhalten werden, eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnelllaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung mit der innigen Vermischung aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher beaufschlagt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der Lösung oder Dispersion aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die auf einen Träger, vorzugsweise auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet,

daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: C11D 17/06; C11D 11/00; C11D 1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5: C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 9 102 047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see the whole document	1-19
A	EP, A, 0 337 330 (HENKEL) 18 October 1989 see page 3, line 3 - page 5, line 16 claim 1; example	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP, A, 0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14 January 1987 cited in the application see page 3, line 15 - page 4, line 13; claims 1,3,7	1,2,4,9, 13,17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 JANUARY 1993 (05.01.93)

Date of mailing of the international search report

11 JANUARY 1993 (11.01.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12 December 1990 see claim 1 -----	1,2,4, 7-9
A	US, A, 3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19 November 1974 see column 9, line 58 - column 10, line 5; example 5 -----	1,9,10, 17,19

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9201616
SA 62295

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		WO-A- 9115567	17-10-91
EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- 3812530	26-10-89
		JP-A- 1311200	15-12-89
		US-A- 5149455	22-09-92
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A- 1293421	24-12-91
EP-A-0402112	12-12-90	AU-A- 5696590	13-12-90
		CA-A- 2017922	09-12-90
		CN-A- 1048408	09-01-91
		JP-A- 3072600	27-03-91
		US-A- 5152932	06-10-92
US-A-3849327	19-11-74	US-A- 4006110	01-02-77

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D17/06; C11D11/00; C11D1/83		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen; soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,9 102 047 (HENKEL) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	EP,A,0 337 330 (HENKEL) 18. Oktober 1989 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 16; Anspruch 1; Beispiele ---	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP,A,0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14. Januar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 13; Ansprüche 1,3,7 ---	1,2,4,9, 13,17
-/--		
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
05. JANUAR 1993	11. 01. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12. Dezember 1990 siehe Anspruch 1 ---	1,2,4, 7-9
A	US,A,3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19. November 1974 siehe Spalte 9, Zeile 58 - Spalte 10, Zeile 5; Beispiel 5 -----	1,9,10, 17,19

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201616
SA 62295

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		WO-A- 9115567	17-10-91

EP-A-0337330	18-10-89	DE-A- 3812530	26-10-89
		JP-A- 1311200	15-12-89
		US-A- 5149455	22-09-92

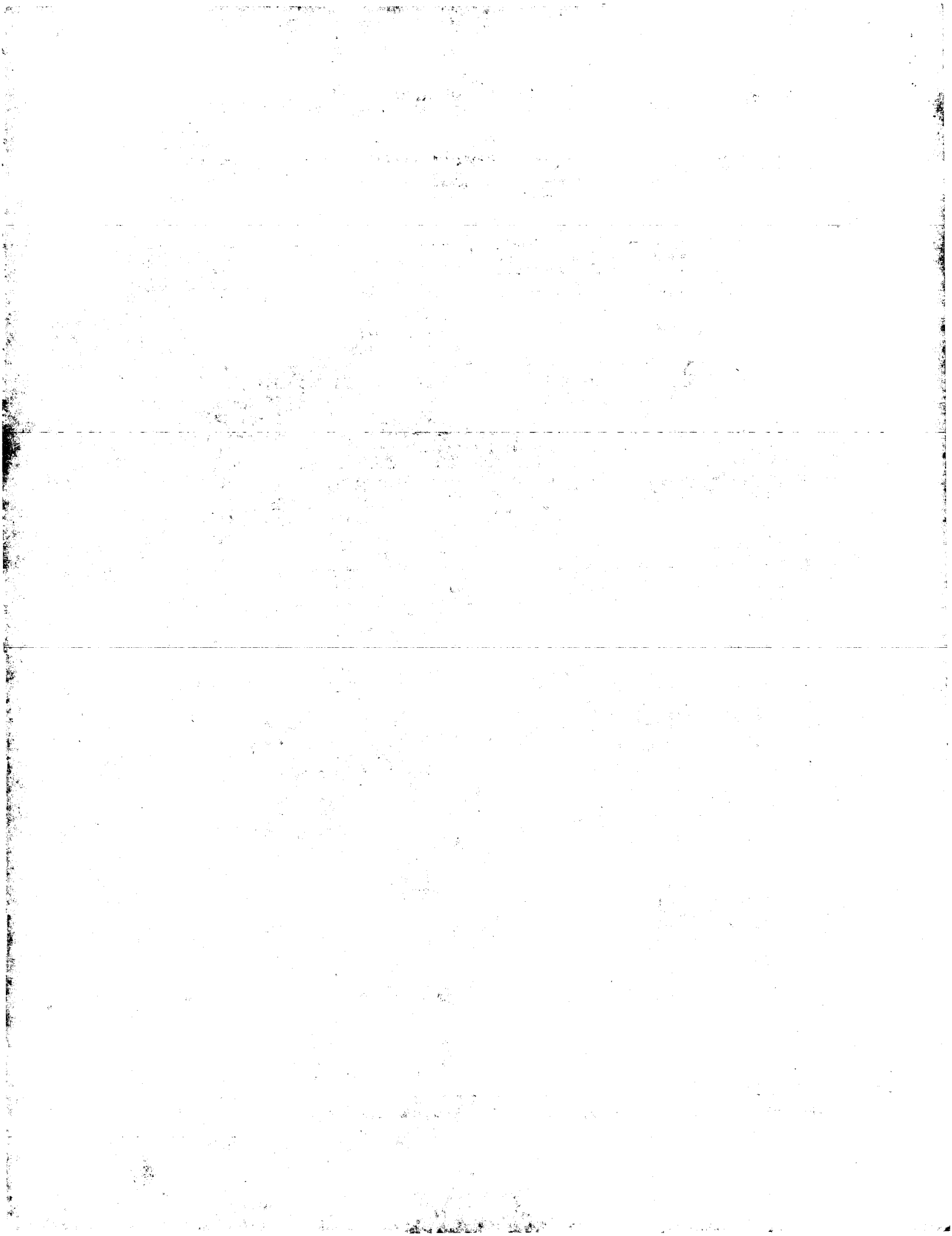
EP-A-0208534	14-01-87	CA-A- 1293421	24-12-91

EP-A-0402112	12-12-90	AU-A- 5696590	13-12-90
		CA-A- 2017922	09-12-90
		CN-A- 1048408	09-01-91
		JP-A- 3072600	27-03-91
		US-A- 5152932	06-10-92

US-A-3849327	19-11-74	US-A- 4006110	01-02-77

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF WASHING AGENTS WITH A HIGH BULK DENSITY AND IMPROVED RATE OF DISSOLVING

5

The invention relates to a process for the manufacture of solid washing and cleaning agents and to the washing and cleaning agents manufactured according to this process, which are characterised by an improved rate of dissolving especially at relatively low temperatures.

10

Especially at relatively low temperatures around 15 to 60°C, solid washing and cleaning agents with a high bulk density, i.e. agents with a bulk density above 500 g/l, often provide a relatively low rate of dissolving because of their compacted form and the resulting, relatively low surface area, by comparison with agents with a comparable composition but providing a bulk density, for example, of only 300 g/l.

15

It is also known that many surfactants form a gel phase when dissolving in water or when their solutions are diluted.

20 It is known from European Patent Application EP 7049 that the viscosity of ethoxylated fatty alcohols, which form gels when diluted with water, can be reduced by the addition of ethoxylated alkane diols.

EP 208 534 describes spray-dried granulates with improved dissolving properties.

25 This is achieved in that the aqueous slurry which is spray-dried, contains polyacrylate, and in particular a mixture of polyacrylate, polyethylene glycol and non-ionic surfactant.

The international patent application WO 91/02047 discloses a process for manufacturing compacted granulates, which can be used in washing and cleaning agents. In this context, a homogeneous preliminary mixture is compressed into strands under high pressure between 25 and 200 bar with the addition of a plasticiser and/or lubricant. This patent application teaches that surfactants can be used as the plasticiser

30

and/or lubricant. In this context, it is possible that the plasticiser and/or lubricant may contain limited quantities of auxiliary fluids. These auxiliary fluids also include relatively high-boiling point, optionally polyethoxylated, alcohols, polyalkoxylates and similar which are capable of flowing at room temperature or moderately raised
5 temperatures. However, it was not known that the targeted use of specific quantities of auxiliary fluids can have a positive influence on the dissolving properties of the compacted granulates.

While the reduced rate of dissolving is relatively unproblematic when the agents are
10 used for machine applications, these agents are generally unacceptable to consumers in the context of manual applications, for example, for use in hand washing.

The object of the present invention was to provide a solid washing and cleaning agent with a high bulk density which contains the conventional ingredients, including
15 ethoxylated alcohols as non-ionic surfactants, and which provides an improved rate of dissolving at temperatures between 15 and 60°C.

Surprisingly, it was found that the rate of dissolving of a solid washing and cleaning agent with a high bulk density and conventional composition can be improved by
20 introducing the liquid ethoxylated alcohols, used as non-ionic surfactants during the process of manufacturing the agents, in a given form.

The subject matter of the invention is therefore a process for the manufacture of solid washing and cleaning agents with a high bulk density by combining solid and liquid
25 washing-agent raw materials, with shaping and, if required, drying, either at the same time or subsequently, wherein anionic surfactants, builder substances and alkalisation agents are used as solid constituents and non-ionic surfactants are used as liquid constituents, and in which, in order to improve the dissolving properties and to facilitate processing, the liquid non-ionic surfactants are used in an intimate mixture
30 with a structure breaker in a weight ratio of liquid non-ionic surfactant : structure breaker from 10 : 1 to 1 : 2.

The liquid non-ionic surfactants are preferably derived from ethoxylated fatty

alcohols with 8 to 20 carbon atoms and an average of 1 to 15 mole ethylene oxide [EO] per mole alcohol and, in particular, from primary alcohols preferably with 9 to 18 carbon atoms and an average of 1 to 12 mole ethylene oxide per mole alcohol, in which the alcohol group may be linear or 2-methyl-branched, and/or may contain

5 linear and methyl-branched groups in the mixture, as are conventionally present in oxo-alcohol groups. In particular, however, linear groups of alcohols of native origin with 12 to 18 carbon atoms are preferred, as, for example, from coconut oil alcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol. The degrees of ethoxylation indicated represent statistical averages, which, for a special product, may be a whole number or a

10 fraction. Preferred alcohol ethoxylates provide a restricted homologue distribution (narrow range ethoxylates, NRE). In particular, alcohol ethoxylates which provide an average of 2 to 8 ethylene oxide groups are preferred. The preferred ethoxylated alcohols include, for example, C₉-C₁₁ oxo-alcohol with 7 EO, C₁₃-C₁₅ oxo-alcohol with 3 EO, 5 EO or 7 EO and, in particular C₁₂-C₁₄ alcohols with 3 EO or 4 EO, C₁₂-

15 C₁₈ alcohols with 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures of these, such as mixtures of C₁₂-C₁₄ alcohol with 3 EO and C₁₂-C₁₈ alcohol with 5 EO.

A range of solid and also liquid substances which are hydrophilic, water-soluble or dispersible in water is suitable as the structure breaker. For example, relatively low

20 polyalkylene glycols, which are derived from straight-chained or branched glycols with 2 to 6 carbon atoms, preferably polyethylene glycol or polypropylene glycol, and which provide a relative molecular mass between 200 and 12,000, are suitable. In particular, polyethylene glycols with a relative molecular mass between 200 and 4,000 are preferred, wherein liquid polyethylene glycols with a relative molecular mass up

25 to 2000, and in particular between 200 and 600, provide particularly advantageous properties:

The sulfates and in particular the disulfates of relatively low polyalkylene glycol ethers and, in particular, of polyethylene glycol and 1,2-polypropylene glycol are

30 suitable. In this context, sulfates and/or disulfates which are derived from polyethylene glycols and polypropylene glycols with a relative molecular mass between 600 and 6,000 and, in particular, between 1000 and 4000 are particularly preferable. In this context, the disulfates are generally derived from polyglycol ethers, such as can be formed – as a result of small traces of water – during oxalkylation of

alcoholic components.

One further group of suitable structure breakers consists of the water-soluble salts of mono and/or disulfate succinates of relatively low polyalkylene glycol ethers. In this context, once again, the corresponding polyethylene glycol ether compounds and polypropylene glycol ether compounds are of particular relevance, wherein sulfosuccinates and disulfosuccinates of polyglycol ethers with a relative molecular mass between 600 and 6000, in particular, between 1000 and 4000 are particularly preferred.

Regarding the use of anionic, modified polyalkylene glycol ethers as structure breakers, any salts, but preferably alkaline metal salts, in particular, the sodium and potassium salts, ammonium salts and/or salts of organic amines, for example, of triethanolamine, may be considered. The most important salts for practical use are the sodium and potassium salts of the sulfates, disulfates, sulfosuccinates and disulfosuccinates of polyethylene glycol and polypropylene glycol.

By preference, mixtures of the polyalkylene glycol ethers and their anionically modified derivatives are used in any mixing ratio. In this context, a mixture of polyalkylene glycol ethers and sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of polyalkylene glycol ethers is particularly preferred. However, a mixture of polyalkylene glycol ethers and the corresponding sulfates and/or disulfates, and a mixture of polyalkylene glycol ethers and the corresponding sulfates and/or disulfates with the corresponding sulfosuccinates and/or sulfodisuccinates is also suitable.

Moreover, within the context of the present invention, suitable and preferred structure breakers include the deposition products of approximately 20 to approximately 80 mole ethylene oxide on 1 mole of an aliphatic alcohol with essentially 8 to 20 carbon atoms, which have for a considerable time represented known ingredients of washing and cleaning agents. Of particular importance are the deposition products of 20 to 60 mole, and in particular from 25 to 45 mole, ethylene oxide on primary alcohols, such as, for example, coconut oil alcohol or tallow fatty alcohol, on oleyl alcohol, on oxo-alcohols, or on the secondary alcohols with 8 to 18 and preferably 12 to 18 carbon atoms. Examples of particularly preferred structure breakers from the group of

highly-ethoxylated alcohols are tallow fatty alcohol with the 30 EO and tallow fatty alcohol with 40 EO. It is equally preferable to use mixtures, which contain highly ethoxylated alcohols, for example, mixtures of tallow fatty alcohol with 40 EO and water or tallow fatty alcohol with 40 EO and polyethylene glycol with a relative
 5 molecular mass between 200 and 2000.

Other suitable structure breakers are ethoxylated, vicinal, internal alkane diols or 1,2-alkane diols with a carbon chain with 8 to 18 carbon atoms and 4 to 15 mole ethylene oxide per mole diol. In this context, it is possible that only one of the two OH groups
 10 or both OH groups of the alkane diol are ethoxylated.

Moreover, modified, non-ionic surfactants with one terminal acidic group are suitable as structure breakers. These include non-ionic surfactants, especially fatty alcohols, in which an OH group has been converted into a group with a carboxyl group. Non-
 15 ionic surfactants with terminal acidic group accordingly include esters or partial esters of a non-ionic surfactant with a polycarboxylic acid or a polycarboxylic acid anhydride. Examples of acid-terminated, non-ionic surfactants are the known polyether carboxylic acids and esters and/or semi-esters of C₈-C₁₈-alcohols with succinic acid anhydride, maleic acid anhydride, maleic acid or citric acid.

20 One further group of suitable structure breakers comprises alkylene glycol monoalkyl ethers of the general formula $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in which R denotes a group with 2 to 8 carbon atoms and n denotes and number from 1 to 8. Examples of this group of additives are ethylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol monobutyl ether.

25 In principle, water is also a suitable structure breaker. However, the use of water as a structure breaker is less preferred. Accordingly, in most cases, the aim is to keep the free water content in the agents as low as possible, in order to achieve the highest possible active ingredient concentration in the agents. To this end, anhydrous
 30 ingredients, for example, anhydrous soda or at least partially dehydrated zeolite are used, which are capable of binding free water. It is therefore obvious that water is a less suitable structure breaker, because the agents lose water as a result of internal drying which occurs during storage, so that after a period of storage, the positive effect of an improved rate of dissolving is either not achieved at the time of use or is

not achieved to the full extent.

According to the invention, the liquid non-ionic surfactants, especially the ethoxylated fatty alcohols are used in intimate mixture with the structure breaker. This intimate
5 mixture is achieved by manufacturing either a homogeneous solution or a dispersion of the liquid non-ionic surfactants used according to the invention and the hydrophilic, water-soluble and/or water-dispersible structure breakers. Surprisingly, these additives achieve the desired improvement in the rate of dissolving of the finished washing and cleaning agents even in very small quantities, for example, around 8% by weight,
10 relative to the total of liquid non-ionic surfactant and structure breaker, so that they are preferably used in a proportion by weight of liquid non-ionic surfactants : structure breaker from 8 : 1 to 1 : 1.5.

These solutions or dispersions of liquid non-ionic surfactants and structure breaker
15 can be used in all the known processes, in which washing and cleaning agents with a high bulk density are manufactured, i.e. with a bulk density above 500 g/l, preferably above 600 g/l and especially between 700 and 1000 g/l, and which contain liquid ethoxylated alcohols according to the definition of the invention as the non-ionic surfactants. Examples of such known and preferred processes are granulation
20 processes, in which either the ingredients of a washing and cleaning agent or a spray-dried washing and cleaning agent or a mixture of spray-dried and non-spray-dried ingredients of washing and cleaning agents are compacted in a high-speed mixer and charged with the solution and/or dispersion according to the invention either at the same time in the said mixer, or in a subsequent stage in another device, for example,
25 in a fluidised bed. Similarly, a process is preferred in which the spray-dried and/or non-spray-dried ingredients of the washing and cleaning agents are granulated together with the solution or dispersion used according to the invention, which has been applied to a carrier, in particular to a zeolite-containing carrier.

30 However, a process which is described in detail in the international patent application WO 91/02047 is particularly preferred. In this context, a solid, homogeneous preliminary mixture is compressed at high pressures between 25 and 200 bar into strands through perforated moulds with aperture widths of the predetermined granulate dimension with the addition of a plasticiser and/or lubricant. The strand is

cut by means of a cutting device to the predetermined granulate dimension directly after output from the perforated mould. The use of a high operating pressure achieves the plasticisation of the preliminary mixture during the formation of the granulate and ensures that the freshly extruded strands are suitable for cutting. The preliminary mixture consists at least partially of solid, preferably finely particulate conventional ingredients of washing and cleaning agents, to which optionally liquid constituents may be added. The solid ingredients may be tower powders obtained through spray-drying, but may also be agglomerates, which are mixed together in a finely particulate state in each case with the selected constituents of the mixture in the form of pure substances and mixtures of these. Following this, the liquid ingredients may optionally be added, and then the plasticiser and/or lubricant selected according to the invention is added to the mixture. Aqueous solutions of polymer polycarboxylates and highly concentrated anionic surfactant pastes and non-ionic surfactants are preferred as the plasticiser and/or lubricant. For a detailed description of appropriate ingredients for the preliminary mixture and the appropriate plasticisers and/or lubricants, reference is made to the disclosure of the international patent application WO 91/02047.

According to the invention, the solutions or dispersions of liquid non-ionic surfactants and hydrophilic, water-soluble and/or water-dispersible structure breakers may be added to the solid preliminary mixture either as a liquid constituent and/or as a plasticiser and/or lubricant, or they may be a constituent of the solid component of the preliminary mixture, wherein this solid mixture component consists of the carrier bead which has been charged with the solution or the dispersion. The solution or dispersion according to the invention may be added in a liquid form, that is, not bound to a carrier bead, at any point in the process, for example, during manufacture of the preliminary mixture, but also during the processing of the plasticised preliminary mixture, but should take place before passing through the perforated mould (perforated nozzle plate).

30

By preference, the solutions and/or dispersions according to the invention are used in the manufacture of washing and cleaning agents by extrusion under high pressure, wherein the weight ratio of liquid non-ionic surfactants : structure breaker in the solutions or dispersions is 10 : 2 to 1 : 1, and in particular 10 : 3 to 10 : 8.

By preference, mixers of any design, for example, double-screw kneader-mixers, may be selected as the homogenising device. The intensive mixing process itself may also lead to the desired increase in temperature. In this context, moderately increased

5 temperatures, for example, of 60 to 70°C are not generally exceeded. In one preferred embodiment, the preliminary mixture is preferably supplied continuously to a double-screw-kneader-mixer (extruder), of which the housing and extruder-granulation head are adjusted to a predetermined extrusion temperature, for example, by heating to 40 to 60 °C. Under the shear force of the extruder blades, the preliminary mixture is

10 compacted at a pressure of 25 to 200 bar, preferably above 30 bar and in particular at pressures from 50 to 180 bar, plasticised, extruded in the form of fine strands through the perforated nozzle plate, and finally, the extrudate is comminuted by means of a rotating chopper blade to form spherical to cylindrical granulate grains. The diameter of the perforations in the perforated nozzle plate and the cut length of the strands are

15 adapted to the selected granulate dimensions. With this embodiment, the granulate is successfully manufactured with an essentially uniform, predetermined particle size, wherein, in particular, the absolute particle sizes can be adapted for the intended use. In general, particle diameters up to a maximum of 0.8 cm are preferred. In this context, relevant embodiments provide the manufacture of uniform granulates within

20 the diameter range of millimetres, for example within the range from 0.5 to 5 mm and, in particular, within the range from approximately 0.8 to 3 mm. In one relevant embodiment, the length/diameter ratio of the chopped primary granulate is within the range from approximately 1 : 1 to approximately 3 : 1. Moreover, it is preferable to feed the still plastic, moist primary granulate to a further shaping stage of the process;

25 in this context, any edges present on the raw granulate are rounded off so that ultimately, spherical or at least approximately spherical granulate grains can be obtained. If required or if necessary, small quantities of dry powder, for example, zeolite powder, such as zeolite NaA-powder, may also be added at this stage. This shaping stage can be carried out using commercially available rounding devices, such

30 as rounding devices with rotating base plates. By preference, the granulates are then fed into a drying stage, for example, a fluidised bed drier. Surprisingly, it was now determined, that extruded granulates which contain peroxy compounds as bleaching agents, for example, perborate monohydrate, can be dried with inlet-air temperatures

between 80 and 150°C without the loss of active oxygen. The content of free water in the dried granulates is preferably up to approximately 3% by weight, in particular between 0.1 and 1% by weight. Optionally, it is also possible to implement the drying stage immediately after the extrusion of the primary granulate and therefore,
5 chronologically before any final shaping in a rounding device which may be required.

In order to achieve an increased bulk density, it is advantageous to powder the dried granulates once again, optionally with finely particulate dry powders. Examples of such dry powders are, once again zeolite-NaA-powder, but also precipitated or
10 pyrogenic silicic acid, available commercially, for example, as Aerosil ® or Sipermat® (manufactured by Degussa). In this context, highly concentrated, fatty alcohol sulfate powders of at least 90% by weight are also preferred, which consist substantially, that is, with a minimum of 90%, of particles with a particle size less than 100 µm. In particular, mixtures of zeolite and fatty alcohol sulfate powder are
15 preferred.

In a further embodiment, solid washing and cleaning agents are claimed which are manufactured according to the process of the invention. These washing and cleaning agents provide an improved rate of dissolving at temperatures between 15 and 60 °C
20 and in particular between 20 and 45°C. Washing agents manufactured according to the process of the invention, which contain with 20 to 45% by weight surfactants are especially preferred.

In this context, suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate
25 and sulfate type. Surfactants of the sulfonate type which come under consideration are alkylbenzene sulfonates (C₉-C₁₅-alkyl), olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates and disulfonates, such as can be obtained from C₁₂-C₁₈ mono-olefins with terminal and internal double bonds by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation
30 products. Dialkane sulfonates which can be obtained from C₁₂-C₁₈ alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent neutralisation and/or by bisulfate addition to olefins, and in particular, the esters of α-sulfo-fatty acids (ester sulfonates), for example, the α-sulfonated methyl esters of hydrated coconut oil, palm

kernel oil or tallow fatty acids.

Appropriate surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, especially from fatty alcohols, for example, coconut oil alcohols, tallow fatty alcohol, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol, or the C₁₀-C₂₀-oxo-alcohols, and those of secondary alcohols of this chain length. Sulfuric acid monoesters of alcohols ethoxylated with 1 to 6 mole ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C₉–C₁₁ alcohols with an average of 3.5 mole ethylene oxide are also suitable. Sulfated fatty acid monoglycerides are also suitable.

Moreover, soaps made, for example, from natural or synthetic, preferably saturated fatty acids can also be used. In particular, soap mixtures derived from natural fatty acids, for example, coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids are appropriate. Those which are composed of 50 to 100% saturated C₁₂-C₁₈ fatty acid soaps and of 0 to 50% oleic acid soaps are preferred.

The anionic surfactants may be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts, and as soluble salts of organic bases, such as mono, di or triethanolamine. The content of anionic surfactants and/or anionic surfactant mixtures in the washing agent according to the invention is preferably 5 to 40% by weight, in particular 8 to 35% by weight. In this context, it is particularly advantageous if the content of sulfonates and/or sulfates in the agents is 10 to 35% by weight, in particular 15 to 30% by weight, and the content of soap is up to 8% by weight, in particular 0.5 to 5% by weight.

The anionic surfactants may be used in solid, for example, in spray-dried or granulated form, or in liquid to paste-like form. It is therefore preferable to introduce the anionic surfactants used as the plasticiser and/or lubricant into the process in the form of an aqueous surfactant paste.

The content of ethoxylated alcohols used in the agents according to the invention as non-ionic surfactants is preferably 1 to 15% by weight and in particular 2 to 10% by weight. The content of structure breakers in the agent used according to the invention

is necessarily derived from the above. By preference, the agents contain up to 5% by weight, in particular 1 to 3% by weight polyethylene glycol with a relative molecular mass between 200 and 1500.

- 5 The weight ratio of anionic surfactants : non-ionic surfactants is preferably at least 1 : 1 and in particular, 1 : 1 to 6 : 1, for example, 2 : 1 to 6 : 1.

Alkyl glycosides of the general formula $R - O - (G)_x$, in which R denotes a primary aliphatic group with 8 to 22, preferably 12 to 18 C-atoms, which may be either
 10 straight-chained or 2-methyl-branched; G denotes a glucose-unit with 5 or 6 C-atoms; and the degree of oligomerisation x is between 1 and 10, preferably between 1 and 2, and in particular significantly less than 1.4, may also be used as non ionic surfactants, for example, in quantities from 1 to 10% by weight.

- 15 Weakly acidic, neutral or alkaline, soluble and/or insoluble components, which can precipitate calcium ions or are capable of complex bonding are suitable as the organic and inorganic lattice substances. Appropriate and in particular ecologically compatible builder substances, such as finely crystalline, synthetic, water-containing zeolites of the NaA type, which provide a calcium binding capacity in the range from
 20 100 to 200 mg CaO/g (according to the particulars in DE 24 12 837), are used by preference. The mean particle size is conventionally within the range from 1 to 10 μm (measuring method: Coulter Counter, volume distribution). The content of zeolite in the agents is generally up to 50% by weight, preferably at least 10% by weight and in particular 20 to 40% by weight, relative to water-free substance. During its
 25 manufacture, zeolite NaA occurs as a water-containing slurry (master-batch), which according to currently conventional procedures for the manufacture of textile washing agents is subjected to drying, particularly spray-drying. In this context, it is possible to used the zeolite or at least portions of the zeolite in the form of the non-dried master-batch or a master-batch which has only been partially dried.

30

As additional builder constituents, which can, in particular, be used together with the zeolites, (co-) polymer polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and especially copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those made

from 50% to 10% maleic acid may be considered. The relative molecular mass of the homopolymers is generally between 1000 and 100,000; that of the copolymers between 2000 and 200,000, preferably 50,000 to 120,000, relative to the free acid. One particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer provides a relative

5 molecular mass of 50,000 to 100,000. Suitable, but less preferred compounds in this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers such as vinylmethyl ethers, in which the proportion of the acid is at least 50%. Furthermore, polyacetal carboxylic acids, as described, for example in the US patents 4,144,226 and 4,146,495, as well as polymer acids, obtained by polymerisation of acrolein and

10 subsequent alkaline disproportionation which consist of acrylic acid units and vinyl alcohol units and/or acrolein units. The (co-) polymer polycarboxylates are introduced into the process in solid form or in liquid form, i.e. in the form of an aqueous solution, preferably in the form of a 30 to 55% by weight aqueous solution. The content of (co-)polymer polycarboxylates in the agents is preferably up to 10% by weight and in

15 particular 2 to 8% by weight.

Examples of organic lattice substances which may be used preferably in the form of the sodium salts are polycarboxylic acids, such as citric acid, nitriloacetate (NTA), provided their use is not ecologically problematic.

20 Further suitable ingredients of the agent are water-soluble in organic alkalisation agents such as bicarbonates, carbonates or silicates; in particular, alkaline carbonate and alkaline silicate are used, primarily sodium silicate, with a molar ratio $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ of 1 : 1 to 1 : 4.0. The alkalisation agents are preferably introduced into the

25 process in solid form. However, it is also possible to use the alkalisation agents at least in part in the form of an aqueous solution, e.g. in the form of the aqueous alkaline silicate solution or a mixture of the solid alkaline carbonate and alkaline silicate solution. The content of sodium carbonate in the agents is preferably up to 20% by weight, advantageously between 5 and 15% by weight. The content of

30 sodium silicate in the agent is generally up to 10% by weight and preferably between 2 and 8% by weight.

Other constituents of the washing agents include grey-inhibitors (dirt carriers), foam inhibitors, bleaching agents and bleach activators, optical brighteners, enzymes,

textile-softening agents, colourings, fragrances and neutral salts.

Among the compounds providing H_2O_2 in water and acting as bleaching agents, sodium perborate-tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly relevant. Other suitable bleaching agents include for example peroxycarbonate, peroxypyrophosphates, citrate perhydrates and H_2O_2 -providing per-acidic salts or per-acids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid or diperdodecanedioic acid. The content of bleaching agents in the agent is preferably 5 to 25% by weight and in particular 10 to 20% by weight, wherein perborate monohydrate is used advantageously.

In order to achieve an improved bleaching action when washing at temperatures of 60°C and below, bleach activators may be introduced into the preparations. Examples of these are N-acyl and/or O-acyl compounds forming organic per-acids with H_2O_2 , preferably N,N'-tetra-acylated diamines, such as N,N,N',N'-tetra-acetylene diamine, and also carboxylic acid anhydrides and esters of polyols such as glucose penta-acetate. The content of bleach activator in the bleach-containing agents is within the conventional range, preferably between 1 and 10% by weight and in particular between 3 and 8% by weight.

Grey-inhibitors are used in order to hold the dirt released from the fibres suspended in the washing fluid thereby preventing greying. Water-soluble colloids of mostly organic nature are suitable for this, such as, for example, the water-soluble salts of polymer carboxylic acids, size, gelatines, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or of cellulose or salts of acidic sulfuric esters of cellulose or starch. Also, water-soluble polyamides containing acidic groups are suitable for this purpose. Moreover, soluble starch preparations and starch products other than those named above may be used, for example, degraded starch, aldehyde starches etc. Polyvinyl pyrrolidone may also be used. By preference, carboxyl methyl cellulose (Na-salt), methyl cellulose, methyl hydroxy ethyl cellulose and their mixtures, and polyvinyl pyrrolidone, may be used especially in quantities from 0.5 to 5% by weight relative to the agent.

The foaming capacity of the surfactants can be increased or reduced by the combination of appropriate types of surfactant; a reduction can also be achieved by the addition of non-surfactant, organic substances. A reduced foaming capacity, which is desirable when operating with washing machines, is widely achieved through the combination of various types of the surfactants, for example, sulfates and/or sulfonates with non-ionic surfactants and/or with soaps. In the case of soaps, the foam-reducing effect increases with the degree of saturation and the C-number of the fatty ester. Suitable foam-inhibiting soaps therefore include soaps of natural and synthetic origin, which provide a high proportion of C₁₈-C₂₄ fatty acids. Suitable non-surfactant foam-inhibitors are organopolysiloxanes and their mixtures with microfine, optionally silanised silicic acid, paraffins, waxes, microcrystalline waxes and their mixtures with silanised silicic acid. Bisacylamides derived from C₁₂-C₂₀ alkylamines and C₂-C₆ dicarboxylic acids may also be used. Mixtures of various foam-inhibitors may also be used advantageously, for example, those made from silicones and paraffins or waxes. By preference, the foam-inhibitors are bonded to a granular, water-soluble and/or dispersible carrier substance or mixed with a plasticiser and/or lubricant.

The washing agents may contain derivatives of diaminostilbene disulfonic acid and/or its alkaline-metal salts as optical brighteners. For example, salts of 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazine-6-yl-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or similarly structured compounds are suitable, which may carry in place of the morpholino group a diethanolamino group, a methyl amino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group. Furthermore, brighteners of the type of substituted 4,4'-distyryl-di-phenyl may be present; for example, the compound 4,4'-bis(4-chloro-3-sulfo-2-vinylphenyl)-diphenyl. Mixtures of the above named brighteners may also be used.

According to a further preferred embodiment of the invention, uniform, white granulates are obtained if, in addition to the conventional optical brighteners in conventional quantities, for example between 0.1 and 0.5%, preferably around 0.1 to 0.3% by weight, the agent also contains small quantities, for example, 10⁻⁶ to 10⁻³ % by weight, preferably around 10⁻⁵ % by weight, of a blue colouring. A particularly preferred colouring is Tinolux ® (product name of Ciba-Geigy).

As enzymes, the class of proteases, lipases and amylases and/or their mixtures may be considered. Enzymatic active substances obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus* are particularly suitable. By preference, proteases of the subtilisin type and in particular proteases
5 which are obtained from *Bacillus lentus* may be used. The enzymes may be adsorbed onto carrier substances and/or embedded in coating substances to protect them from premature degradation.

The salts of polyphosphonic acids, in particular 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic
10 acid (HEDP) may be considered as stabilisers, in particular, for per-compounds and enzymes.

The washing and cleaning agents can be manufactured uniformly from extrudates which provide the above-named ingredients. However, the agents may also be
15 obtained from a mixture of several different granulates, of which the extrudates according to the invention represents the major proportion. For example, the bleach activator, the enzyme, colourings and fragrance can be added retrospectively to the extrudate. In this context, it is preferable to use the bleach activator and the enzymes in each case in compacted, granular form, for example, in each case as separately
20 manufactured extrudates obtained by means of a kneader-mixer of the design described above or using a pellet press.

Examples

Example 1

5

A solid preliminary mixture of 2000 g C₉-C₁₃-alkylbenzene sulfonate sodium salt powder (90% by weight active substance), 2250 g C₁₂-C₁₈-fatty alcohol sulfate powder (91% by weight active substance), 200 g C₁₂-C₁₈ sodium fatty acid soap, 3700 g Wessalith P® (zeolite NaA; proprietary product of Degussa, Germany), 650 g anhydrous sodium carbonate, 880 g Sokalan CP5® powder (copolymer of acrylic acid and maleic acid, 95% by weight active substance; proprietary product of BASF, Germany), 1650 g of a foam inhibitor concentrate, containing 8% by weight silicone oil, 58% by weight sodium sulfate, 20 % by weight water-glass as an inorganic carrier, and 2100 g sodium perborate monohydrate was placed in a batch-mixer (20 litre) which was fitted with a shredder-type comminuter (chopper) – and with the mixing tools running, a mixture of 330 g C₁₂-C₁₈ fatty alcohol 5 EO, 200 g tallow fatty alcohol with 5 EO and 250 g polyethylene glycol with a relative molecular mass of 400 was added. Following this, 780 g of a 35% by weight aqueous sodium silicate solution (Na₂O : SiO₂ 1 : 3.0) and 165 g of a 30% by weight aqueous solution of the 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid-tetra-sodium salt. The mixture was homogenised for two minutes and then fed into a double-screw extruder, of which the housing, including the extruder granulator head had been equilibrated to 45°C. Under the shear force of the extruder screws, the preliminary mixture was plasticised and, following this, extruded at the pressure of 120 bar through the extruder-head perforated nozzle plate into fine strands with a diameter of 1.2 mm, which were chopped by means of cutting blade after output from the nozzle to form approximately spherical granulates (length/diameter ratio approximately 1, hot-cutting). The warm granulate obtained was rounded for one minute in a standard commercially available rounding device of the type Marumerizer and then dried in a fluidised bed drier with an inlet-air temperature of 120°C. The low-dust product was passed through a sieve with a mesh width of 1.6 mm. The proportion above 1.6 mm was less than 3%. The granulate obtained provided a bulk density of 820 g/l.

30

The rate of dissolving of the granulate was determined according to the method of conductivity measurement:

500 g demineralised water (20°C) was placed in a 1-litre glass container, the propeller mixer was switched on at speed of 900 rpm, and the conductivity-measuring cell was immersed. Following this, 5 g of the washing-agent granulate were added. The change in conductivity was recorded via a plotter. Measurement was continued until no further increase in conductivity was determined. The time until reaching a constant conductivity represents the dissolving time for the entire granulate (100%).
10 The dissolving time corresponding to 90% dissolution was determined by calculation.

The dissolving time of the granulate according to the invention at 20°C and with 90% dissolution was 2.20 minutes.

15 **Reference Example V1**

A preliminary mixture of the same composition as the example according to the invention was prepared, wherein, however, the ethoxylated alcohols and the polyethylene glycol were not added in a mixture but were added separately one after
20 another.

The preliminary mixture was extruded as in the example according to the invention, chopped, rounded, dried and sieved. The bulk density of the granulate V1 was approximately 820 g/litre.
25

The dissolving time of the granulates V1 at 20°C and 90% dissolution was 3.77 minutes.

Reference Example V2

30

A preliminary mixture was prepared as for the example according to the invention which contained the same constituents in the same quantities as in example according to the invention, with the exception that the polyethylene glycol additive was omitted.

The preliminary mixture was extruded, chopped, rounded, dried and sieved as in the example according to the invention. The bulk density of the granulates V2 was approximately 820 g/l.

- 5 The dissolving time of the granulates V2 at 20°C and 90% dissolution was 3.85 minutes.

Claims

1. Process for the manufacture of solid washing and cleaning agents with a high bulk density by combining solid and liquid washing-agent raw materials with shaping and if required drying, either at the same time or subsequently, wherein anionic surfactants, builder substances and alkalisation agents are used as the solid constituents and non-ionic surfactants are used as a liquid constituents, characterised in that, to improve the dissolving characteristics and to facilitate processing, the liquid, non-ionic surfactants are used in intimate mixture with a structure breaker in a weight ratio of liquid non-ionic surfactant : structure breaker of 10 : 1 to 1 : 2.
2. Process according to claim 1, characterised in that polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfates and/or disulfates of polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of polyethylene glycol or polypropylene glycol or mixtures thereof are used as structure breakers.
3. Process according to claim 1 characterised in that ethoxylated C₈-C₁₈ fatty alcohols with 20 to 45 EO, preferably tallow fatty alcohols with 30 to 40 EO are used.
4. Process according to any one of claims 1 to 3, characterised in that ethoxylated, aliphatic alcohols with 8 to 20 carbon atoms and an average of 1 to 15 mole ethylene oxide per mole alcohol are used as the liquid, non-ionic surfactants.
5. Process according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the weight ratio of liquid non-ionic surfactants : structure breakers is 8 : 1 to 1 : 1.5.
6. Process according to claim 5, characterised in that an intimate mixture of ethoxylated alcohol and structure breakers in a weight ratio of ethoxylated alcohol : structure breakers from 10 : 2 to 1 : 1, preferably 10 : 3 to 10 : 8 is used.

7. Process according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the anionic surfactants are used in solid or liquid to paste-like form.
- 5 8. Process according to any one of claims 1 to 7, characterised in that surfactants are used in quantities from 20 to 45% by weight, relative to the agent.
9. Process according to claim 8, characterised in that 5 to 40% by weight, preferably 8 to 35% by weight anionic surfactants and 1 to 15% by weight, preferably 2 to 10% by weight non-ionic surfactants are used, in each case
10 relative to the agent, wherein the weight ratio of anionic surfactants : non-ionic surfactants is preferably at least 1 : 1 and in particular from 1 : 1 to 6 : 1.
10. Process according to claim 8 or 9, characterised in that 0.5 to 5 % by weight
15 soap is used relative to the agent.
11. Process according to any one with of claims 1 to 10, characterised in that an optical brightener and a blue colouring are used as additional constituents.
- 20 12. Process according to any one of claims 1 to 11, characterised in that bleaching agents, preferably perborate-monohydrate in quantities of 5 to 25% by weight relative to the agent are used as further solid constituents.
13. Process according to any one of claims 1 to 12, characterised in that (co-
25)polymer polycarboxylates are used as additional constituents in solid or liquid form.
14. Process according to any one of claims 1 to 13, characterised in that the combining and shaping is carried out in accordance with a process in which a
30 solid, homogeneous, preliminary mixture with added plasticiser and/or lubricant is compressed at high pressures between 25 and 200 bar through perforated moulds with aperture widths of the predetermined granulate dimension to form strands, and the strand is cut to the predetermined granulate dimension immediately after output from the perforated mould by means of a cutting

device.

15. Process according to claim 14, characterised in that the bleach activator, enzymes, colourings and fragrances are mixed subsequently with the extrudates.
- 5
16. Process according to claim 15, characterised in that the bleach activator and enzymes are used in a compacted form in each case as separately manufactured extrudates, which are obtained by means of a kneader-mixer or via a pellet press.
- 10
17. Process according to any one of claims 1 to 13, characterised in that the combining and shaping is carried out in accordance with a process in which either the ingredients of a washing and cleaning agent or a spray-dried washing and cleaning agent or a mixture of spray-dried and non-spray-dried ingredients
- 15
- of washing and cleaning agents are compacted in a high-speed mixer and are charged with the intimate mixture of liquid non-ionic surfactants and structure breakers either at the same time in the said mixer or subsequently in another device.
- 20
18. Process according to any one of claims 1 to 13 characterised in that the combining and shaping is carried out in accordance with a process in which spray-dried and/or non-spray-dried ingredients of washing and cleaning agents are granulated together with the solution or dispersion of liquid non-ionic surfactants and structure breakers, which has been applied to a carrier,
- 25
- preferably a zeolite-containing carrier.
19. Process according to any one of claims 1 to 18, characterised in that a bulk density for the washing and cleaning agents is set between 600 and 1000 g/l.

